

Influence de la Substitution du Fer sur les Propriétés Magnétiques des Solutions Solides $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ga}$)

JEAN-CLAUDE GRENIER, MICHEL POUCHARD ET
PAUL HAGENMULLER

*Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au
C.N.R.S., 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France*

Received February 12, 1974

Comme le ferrite bicalcique, les phases $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ga}$) qui en dérivent comportent deux sites cristallographiques différents pour les cations trivalents. La distribution des cations dans les sites s'obtient par résonance Mössbauer. Cette distribution permet d'interpréter l'évolution des températures d'ordre; la variation thermique des susceptibilités magnétiques conduit à une évaluation de l'importance relative des divers couplages.

As dicalcium ferrite, the derived phases of formula $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ga}$) contain two different sites for the trivalent cations. The cationic distribution between the sites is obtained by Mössbauer spectroscopy. The evolution of the ordering temperature can be explained by this distribution; the thermal variation of the magnetic susceptibilities allows an estimation of the relative values of the couplings.

Les propriétés magnétiques du ferrite bicalcique ou des phases substituées du type $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Ga}$) ont été étudiées essentiellement par spectroscopie Mössbauer (1-3) et diffraction neutronique (4-6). Nous avons complété récemment ces travaux par une étude de la variation thermique de la susceptibilité magnétique de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (7).

Compte tenu des résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer (8-10), il était intéressant de prolonger ce travail par l'étude de l'influence de la répartition cationique lors de la substitution du fer par un cation trivalent ($\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ga}$) sur les variations thermiques des susceptibilités magnétiques des phases $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_5$.

La structure cristalline de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, précisée récemment par Berggren (11) est caractérisée par une succession de couches d'octaèdres (FeO_6) de type ReO_3 liées par des files distordues de tétraèdres (FeO_4) à sommets communs, elles-mêmes séparées par des ions Ca^{2+} . La maille est orthorhombique

(groupe spatial $Pnma$); ses paramètres sont: $a_0 = 5.429 \pm 0.005 \text{ \AA}$; $b_0 = 14.776 \pm 0.010 \text{ \AA}$; $c_0 = 5.596 \pm 0.005 \text{ \AA}$.

La structure magnétique est analogue à une structure de type G dans laquelle pour chaque ion Fe^{3+} les moments des premiers voisins sont orientés antiparallèlement au sien. Les deux sous-réseaux cristallographiques déterminent ainsi quatre sous-réseaux magnétiques (Fig. 1).

I. Synthèse des Phases $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ga}$)

La synthèse de ces phases a été réalisée par action à l'état solide d'un mélange d'oxydes M_2O_3 et Fe_2O_3 et de carbonate CaCO_3 à la température de 1150°C , sous une pression partielle d'oxygène de 0.2 bar. Des recuits prolongés à 1150°C sont nécessaires pour obtenir des produits homogènes. Les limites des domaines d'existence sont alors respectivement, $x = 1.34$ pour l'aluminium, $x = 0.50$ pour le scandium, $x = 0.50$ pour le chrome,

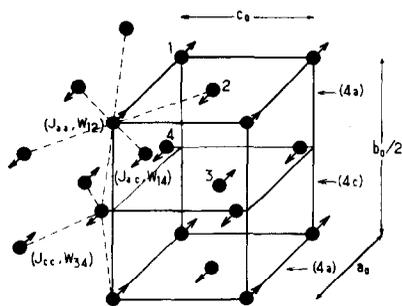


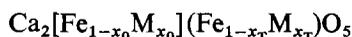
FIG. 1. Environnement magnétique des atomes de fer et constantes de couplage dans $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Les sous-réseaux 1 et 2 sont ceux du fer en coordination octaédrique (sites $4a$), les sous-réseaux 3 et 4 ceux du fer en coordination tétraédrique (site $4c$). $\text{Fe} = \bullet$.

$x = 0.55$ pour le cobalt et $x = 1.50$ pour le gallium. Ces phases ont soit la structure de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ soit la structure brownmillerite (groupe spatial $I2mb$) qui en dérive étroitement (12).

II. Répartition Cationique dans les Phases $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_5$

La distribution des cations M^{3+} dans les sites octaédriques ($4a$) et les sites tétraédriques ($4c$), dont le nombre est égal, ne peut être connue de manière précise que par spectroscopie Mössbauer; la compréhension des propriétés magnétiques n'est possible qu'une fois cette distribution précisée.

En adoptant l'écriture symbolique:



dans laquelle x_0 et x_T sont les concentrations

TABLEAU I

M_x	X_0 (± 0.02)	X_T (± 0.02)
$\text{Al}_{0.50}$	0.10	0.40
$\text{Al}_{1.00}$	0.31	0.69
$\text{Sc}_{0.50}$	0.47	0.03
$\text{Ga}_{0.50}$	0.10	0.40
$\text{Ga}_{1.00}$	0.28	0.72
$\text{Ga}_{1.50}$	0.60	0.90
$\text{Cr}_{0.50}$	0.38	0.12
$\text{Co}_{0.50}$	0.23	0.27

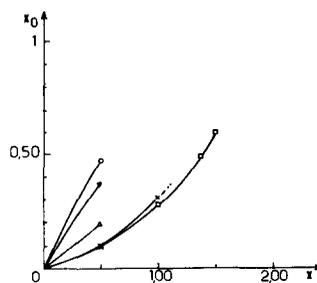


FIG. 2. Evolution avec x de la concentration x_0 des ions M^{3+} dans le site ($4a$) des phases $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_5$. $\text{Al} = \times$; $\text{Ga} = \square$; $\text{Sc} = \circ$; $\text{Cr} = \nabla$; $\text{Co} = \triangle$.

respectives des ions M^{3+} dans les sites ($4a$) et ($4c$), nous avons représenté à la Fig. 2 l'évolution de x_0 avec le taux de substitution $x = x_0 + x_T$. Les valeurs que nous avons déterminées pour x_0 et x_T (Tableau I) (13) sont en bon accord avec celles que nous avons extraites des travaux antérieurs (8-10).

III. Propriétés Magnétiques des Phases $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_5$

Les mesures magnétiques ont été réalisées au moyen d'une électrobalance, selon la méthode de Faraday, et d'un magnétomètre à échantillon vibrant de type Foner pour des températures comprises entre 4.2 et 1100 K.

Nous avons obtenu pour diverses compositions les courbes des Figs. 3, 4 et 5 qui ont permis d'établir le Tableau II dans lequel T_N est la température d'ordre magnétique, θ_p la température de Curie paramagnétique apparente, C_M la constante de Curie théorique calculée à partir de la relation $C_{\text{théor.}} = (2-x)C_{\text{Fe}^{3+}} + xC_{\text{M}^{3+}}$, dans l'hypothèse où $g = 2$ (moment orbital bloqué) et $S = n/2$ (n est le nombre d'électrons célibataires).

(1) Discussion

L'examen des valeurs de C_M révèle que, pour les phases riches en fer correspondant à un taux de substitution $x \leq 0.75$, l'effet thermique relatif à la variation du champ moléculaire n'est pas négligeable. Nous avons expliqué ce phénomène dans le cas de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (7) en supposant que la variation thermique du coefficient de champ molé-

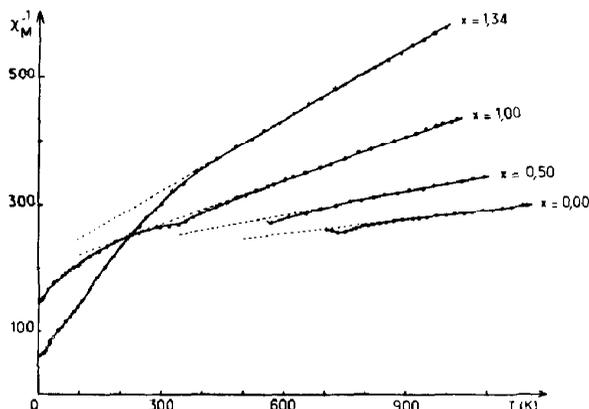


FIG. 3. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire de la solution solide $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$.

culaire est linéaire et s'exprime ainsi sous la forme $W = W_0 (1 + \lambda T)$, conformément à une théorie développée par Néel (14). Dans cette hypothèse, les constantes expérimentales C_M et θ_p doivent être corrigées par un facteur $(1 - \lambda\theta_{p0})$, soit :

$$C_{\text{théor.}} = C_M(1 - \lambda\theta_{p0}),$$

$$\theta_{p0} = \theta_p(1 - \lambda\theta_{p0}),$$

ou encore

$$\theta_{p0} = \theta_p(C_{\text{théor.}}/C_M),$$

où θ_{p0} est la température de Curie paramagnétique correspondant aux interactions que l'on observerait à 0 K (Tableau II).

Pour les phases plus pauvres en fer ($x \geq 1$, dans le cas de l'aluminium et du gallium), cette correction devient négligeable.

Dans le domaine paramagnétique l'évolution thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique est analogue à celle d'un composé

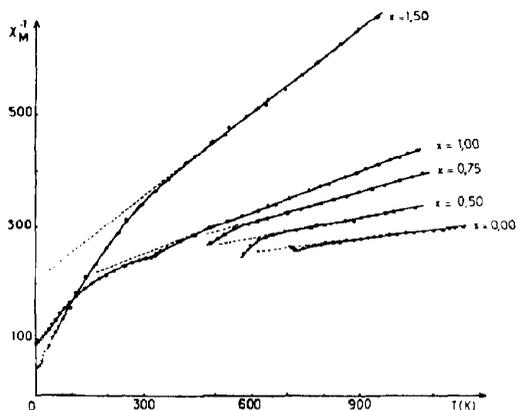


FIG. 5. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire de la solution solide $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_5$.

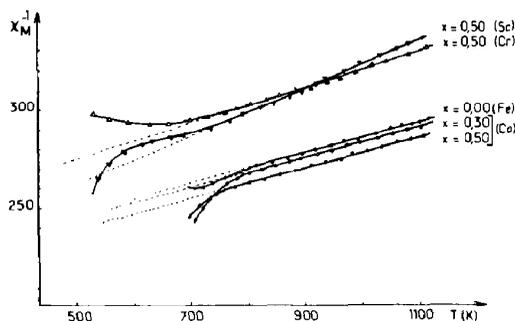


FIG. 4. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire des solutions solides $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_5$, avec $M = \text{Sc}(\nabla)$, $\text{Cr}(\Delta)$, et $\text{Co}(\circ)$.

ferrimagnétique compensé. Elle est conforme au calcul théorique de la susceptibilité paramagnétique dans le cas de quatre sous-réseaux magnétiques. Si C et C' sont les constantes de Curie respectives des sous-réseaux (1, 2) et (3, 4), un calcul analogue à celui que nous avons effectué dans le cas de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (7, 15) conduit à l'expression suivante de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique :

$$1/\chi_M = [(T - \theta_p)/2(C + C')] - \gamma/(T - \alpha)$$

où

$$\theta_p = (C^2 W_{12} + C'^2 W_{34} + 2CC'W_{14})/(C + C')$$

$$\gamma = \frac{C + C'}{2(C + C')^3} [C(W_{14} - W_{12}) - C'(W_{14} - W_{34})]^2$$

TABLEAU II

M_x	$T_N(\text{K})$	$-\theta_p(\text{K})$	C_M	$C_{\text{théor.}}$	$-\theta_{p_0}(\text{K})$
$\text{Fe}_{0.00}$	725	2840	13.35	8.75	1860
$\text{Al}_{0.50}$	570	1800	8.45	6.57	1400
$\text{Al}_{1.00}$	330	860	4.28	4.37	860
$\text{Al}_{1.34}$	25	580	2.70	2.89	580
$\text{Sc}_{0.50}$	530	1625	8.10	6.57	1320
$\text{Ga}_{0.50}$	582	1710	8.17	6.57	1380
$\text{Ga}_{0.75}$	475	993	5.18	5.47	993
$\text{Ga}_{1.00}$	346	710	4.02	4.37	710
$\text{Ga}_{1.50}$	29	400	1.985	2.19	400
$\text{Cr}_{0.50}$	600	2090	10.71	7.50	1460
$\text{Co}_{0.30}$	699	2780	13.20	8.34 ^a	1756
$\text{Co}_{0.50}$	663	2640	13.00	8.06 ^a	1637

^a Calcul effectué en supposant que les ions Co^{3+} sont à spin fort.

et

$$\alpha = (CC'/(C + C'))(W_{12} + W_{34} - 2W_{14})$$

W_{ij} est le coefficient négatif de champ moléculaire couplant les sous-réseaux i et j .

Dans le domaine paramagnétique la courbe obtenue est donc une hyperbole asymptote à haute température à une droite dont la pente est $1/2(C + C')$.

Pour les phases $\text{Ca}_2\text{Fe}_{0.50}\text{Ga}_{1.50}\text{O}_5$ et $\text{Ca}_2\text{Fe}_{0.66}\text{Al}_{1.34}\text{O}_5$ le domaine linéaire n'est atteint que pour des températures très nettement supérieures à T_N révélant l'existence de couplages magnétiques localement forts, hypothèse que confirment les valeurs élevées de θ_{p_0} .

(2) Evolution des Températures d'Ordre

Quel que soit l'ion trivalent M^{3+} introduit, on observe une décroissance de la température d'ordre avec le taux de substitution (Fig. 6).

2. 1. *Cas des ions diamagnétiques.* La substitution du fer par un des trois ions diamagnétiques (Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+}) entraîne une variation différente de la température d'ordre T_N , résultat qui peut paraître surprenant au premier abord.

Supposons que dans nos phases l'énergie d'échange entre deux ions i et j , de spins S_i et S_j s'écrive: $E_{ex} = -2JS_iS_j$ où J est l'intégrale d'échange négative représentant

une moyenne des interactions entre les atomes i et j .

La théorie du champ moléculaire (16) nous permet de relier la température de Néel à cette intégrale:

$$T_N = -2/3 S(S + 1)z(J/k)$$

z est le nombre de premiers voisins magnétiques; $S = 5/2$ dans le cas de l'ion Fe^{3+} .

La substitution du fer par un ion diamagnétique laisse invariant le produit $S(S + 1)$,

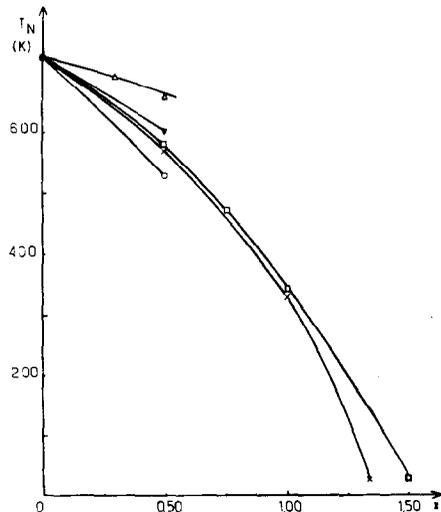


FIG. 6. Variation de la température de Néel des solutions solides $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_5$. $\text{Al} = \times$, $\text{Sc} = \circ$, $\text{Ga} = \square$, $\text{Cr} = \blacktriangledown$, $\text{Co} = \triangle$.

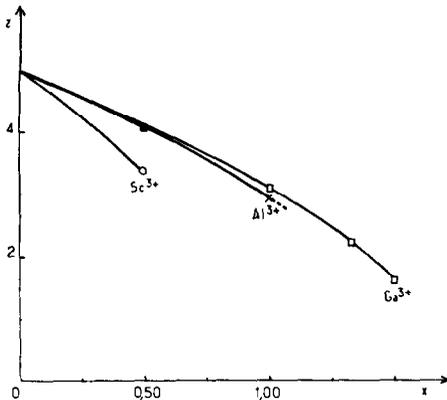


FIG. 7. Variation du nombre de premiers voisins magnétiques z avec le taux de substitution x .

mais affecte en revanche la valeur de z . En effet, un ion Fe^{3+} situé en site $(4a)$ possède $4(1-x_0)$ premiers voisins dans les sites octaédriques et $2(1-x_T)$ dans les sites tétraédriques; de même un ion Fe^{3+} en site $(4c)$ possède $2(1-x_0) + 2(1-x_T)$ premiers voisins.

On en déduit que statistiquement:

$$z = \frac{(1-x_0)[4(1-x_0) + 2(1-x_T)] + (1-x_T)[2(1-x_0) + 2(1-x_T)]}{2 - (x_0 + x_T)}$$

soit,

$$z = 2 \left(2 - x + \frac{(1-x_0)^2}{2-x} \right) \quad (2)$$

Le nombre moyen de premiers voisins magnétiques est donc fonction de la distribution cationique. Le Tableau I et la Relation (2) permettent de tracer les courbes de variations de z avec le taux de substitution (Fig. 7). Celle-ci est analogue à celle de T_N . De ces deux courbes, nous déduisons pour chaque cation concerné l'évolution de T_N avec z (Fig. 8).

Discussion

La Fig. 8 montre que l'évolution de T_N avec x dépend bien de la répartition des cations dans les deux sites $(4a)$ et $(4c)$, ou encore du nombre moyen de premiers voisins magnétiques.

Pour un taux de substitution donné la valeur de l'intégrale J/k demeure pratique-

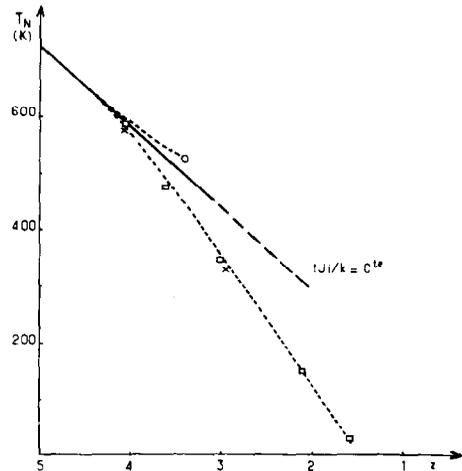


FIG. 8. Variation de la température de Néel avec le nombre de premiers voisins magnétiques z . $\times = \text{Al}^{3+}$, $\circ = \text{Sc}^{3+}$, $\square = \text{Ga}^{3+}$.

ment constante, du moins pour $z > 4$. Nous avons rassemblé au Tableau III les valeurs de J/k calculées à partir des relations (1) et (2), avec les données expérimentales x , x_0 et T_N extraites des Tableaux I et II. Cette grandeur peut être également considérée comme la moyenne pondérée des trois intégrales relatives aux couplages $(4a)-(4a)$, $(4a)-(4c)$ et $(4c)-(4c)$ que nous nommerons J_{aa} , J_{ac} , J_{cc} (Fig. 1).

Dans les phases substituées les couplages $(4a)-(4c)$ ne sont affectés pratiquement que par la dilution puisque la variation de T_N avec z ne semble pas influencée par la distribution cationique, du moins lorsque z est suffisamment élevé. Dans ces conditions, l'accroissement relatif de $|J|/k$ lorsque l'oc-

TABLEAU III

M_x	z	$-J/k$ (K)
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	5	24.8
$\text{Al}_{0.50}$	4.08	23.9
$\text{Ga}_{0.50}$	4.08	24.5
$\text{Sc}_{0.50}$	3.38	26.5
$\text{Al}_{1.00}$	2.95	19.2
$\text{Ga}_{1.00}$	3.04	19.5

cupation des sites tétraédriques reste pratiquement inchangée (Tableau III, cas du scandium) permet de conclure que la valeur de J_{cc} est très importante. Ce résultat est également corroboré par la diminution de $|J|/k$ observée dans le cas du gallium et de l'aluminium où les substitutions se font essentiellement en site (4c). Les couplages magnétiques entre ions Fe^{3+} des sites tétraédriques voisins sont très forts; ce résultat est en accord avec les distances Fe-O relatives aux tétraèdres et aux octaèdres: $(\text{Fe-O})_o \simeq 2.02 \text{ \AA}$; $(\text{Fe-O})_T \simeq 1.88 \text{ \AA}$, selon Berggren (11).

Nous confirmons les conclusions obtenues lors de l'étude du domaine paramagnétique de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (7).

Notons enfin que le ferrite de baryum BaFe_2O_4 dont le réseau est construit à partir d'un squelette tridimensionnel de tétraèdres (FeO_4) possède une température d'ordre magnétique élevée, $T_N = 880 \text{ K}$ (17). L'expression (1) nous permet de calculer $|J|/k$ pour la valeur $z = 4$ du nombre de proches voisins magnétiques:

$|J|/k = 37.7 \text{ K}$, valeur deux fois plus élevée environ que celles relatives aux orthoferrites, dans lesquels $z = 6$ (LaFeO_3 : 21.4 K; YFeO_3 : 18.5 K).

2. 2. *Cas des ions paramagnétiques.* Comme pour les ions diamagnétiques, la substitution du fer par le chrome ou le cobalt entraîne un abaissement de la température de Néel.

Dans le cas du chrome, bien que les orbitales e_g de Cr^{3+} soient vides, les orbitales t_{2g} à demi-remplies entraînent un couplage antiferromagnétique faible par superéchange $t_{2g} - p\pi - t_{2g}$ qui explique, toutes choses égales par ailleurs, la légère augmentation de la température de Néel observée par rapport à celle des phases substituées par des ions diamagnétiques.

Dans le cas du cobalt l'abaissement de la température d'ordre est plus faible, bien que les couplages $e_g - p - \sigma - e_g$ relatifs aux ions Co^{3+} soient plus forts que ceux du fer, comme le prouve la valeur élevée de $|J|/k$ dans $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ (28.8 K) (18). La légère décroissance de T_N est due à la diminution du produit $S(S+1)$ relatif au cobalt (Relation (1)). Cette explication suppose évidemment une structure électronique à spin fort pour

le cobalt +III; une structure diamagnétique à spin faible provoquerait une diminution avec x beaucoup plus rapide de T_N ; ce résultat est en accord avec l'évolution des paramètres de la phase $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ (13).

IV. Conclusions

Les résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer, associés aux données expérimentales des courbes représentant les variations thermiques des susceptibilités magnétiques, ont permis de préciser le domaine paramagnétique des phases dérivées du ferrite bicalcique, d'expliquer l'évolution des températures d'ordre sur la base des distributions cationiques et d'évaluer l'importance relative des couplages dans les divers sous-réseaux magnétiques. Les phases $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_5$ sont caractérisées par de forts couplages antiferromagnétiques, en particulier entre ions situés en sites tétraédriques.

Références

1. S. GELLER, R. W. GRANT, U. GONSER, H. WIEDERSICH ET G. P. ESPINOSA, *Phys. Letters* **20**, 115 (1966).
2. S. GELLER, R. W. GRANT, U. GONSER, H. WIEDERSICH ET G. P. ESPINOSA, *Phys. Letters* **25A**, 722 (1967).
3. U. GONSER, R. W. GRANT, H. WIEDERSICH ET S. GELLER, *Appl. Phys. Letters* **9**, 18 (1966).
4. L. M. CORLISS, J. M. HASTINGS, W. KUNNMANN ET E. BANKS, *Acta Cryst.* **21A**, 95 (1966).
5. L. FRIEDMAN, H. SHAKED ET SHTRIKMAN, *Phys. Letters* **25A**, 9 (1967).
6. T. TAKEDA, Y. YAMAGUCHI, S. TOMIGOSHI, M. FUKASE, M. SUGIMOTO ET H. WATANABE, *J. Phys. Soc. Japan* **24**, 446 (1968).
7. J. C. GRENIER, R. GEORGES ET M. POUCHARD, *Mat. Res. Bull.* **8**, 12 (1973).
8. R. W. GRANT, H. WIEDERSICH, S. GELLER, U. GONSER ET G. P. ESPINOSA, *J. Appl. Phys.* **38**, 3, 1455 (1967).
9. R. W. GRANT, S. GELLER, H. WIEDERSICH, U. GONSER ET L. D. FULLMER, *J. Appl. Phys.* **39**, 1122 (1968).
10. S. GELLER, R. W. GRANT ET L. D. FULLMER, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 799 (1970).

11. J. BERGGREN, *Acta Chem. Scand.* **25**, 3616 (1971).
12. A. A. COLVILLE ET S. GELLER, *Acta Cryst.* **B27**, 2311 (1971).
13. J. C. GRENIER, F. MENIL, M. POUCHARD ET P. HAGENMULLER, *C. R. Acad. Sci.* **277**, 647 (1973).
14. L. NÉEL, *J. Phys. Radium* **12**, 258 (1951).
15. J. C. GRENIER, Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Bordeaux I, 1973.
16. P. W. ANDERSON, *Solid State Phys.* **14**, 99 (1963).
17. G. DO DINH, E. F. BERTAUT ET J. CHAPPERT, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 566 (1969).
18. T. TAKEDA, Y. YAMAGUCHI ET H. WATANABE, *J. Phys. Soc. Japan* **33**, 970 (1972).